

**Espacenet****Bibliographic data: EP0403915 (A1) — 1990-12-27**

Vinylidene fluoride polymers and vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers.

Inventor(s): KAMMERMAIER JOHANN DR [DE]; RITTMAYER GERHARD DR [DE] ±

Applicant(s): SIEMENS AG [DE] ±

Classification: - **international:** *C08F14/22; C08F2/00; C08F2/52; C09D127/12; C09D127/16; C23C16/00;* (IPC1-7): C08F14/22; C08F2/52; C09D127/16

- **European:** C08F14/22; C08F2/52; C09D127/16

Application number: EP19900111013 19900611

Priority number (s): DE19893920535 19890622

Also published as: EP0403915 (B1) US5035917 (A) JP3044468 (A)

Abstract of EP0403915 (A1)

Coatings comprising vinylidene fluoride polymers or vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers can be produced in a thickness of $< 10 \mu\text{m}$, with the dielectric constant and ferroelectric properties simultaneously corresponding to those of known materials, if vinylidene fluoride or a mixture of vinylidene fluoride and trifluoroethylene in a concentration of $\leq 5.10 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ is subjected to low-pressure plasma polymerisation excited by microwaves, and the polymer or copolymer is deposited on a substrate at an electrical field strength of $< 850 \text{ V/cm}$.

Last updated: 14.03.2012 Worldwide Database 5.7.38; 92p

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 90111013.0

Int. Cl.⁵: **C08F 14/22, C08F 2/52, C09D 127/16**

Anmeldetag: 11.06.90

Priorität: 22.06.89 DE 3920535

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.90 Patentblatt 90/52

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

Erfinder: **Kammermaier, Johann, Dr.**
Ziehrerstrasse 19
D-8025 Unterhaching(DE)
Erfinder: **Rittmayer, Gerhard, Dr.**
Eskilstunastrasse 8
D-8520 Erlangen(DE)

Vinylidenfluorid-Polymere und Vinylidenfluorid/Trifluor-ethylen-Copolymere.

Aus Vinylidenfluorid-Polymeren oder Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymeren bestehende Schichten können dann mit einer Dicke < 10 µm hergestellt werden, wobei gleichzeitig die Dielektrizitätszahl bzw. die ferroelektrischen Eigenschaften denjenigen bekannter Materialien entsprechen, wenn Vinylidenfluorid oder ein Gemisch aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen in einer Konzentration $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ mol/cm³ einer durch Mikrowellen angeregten Niederdruck-Plasmapolymerisation unterworfen wird und das Polymere bzw. Copolymere bei einer elektrischen Feldstärke < 850 V/cm auf einem Substrat abgeschieden wird.

EP 0 403 915 A1

Vinylidenfluorid-Polymere und Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymere

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schichten aus Vinylidenfluorid-Polymeren und Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymeren.

Für Anwendungen in der Mikroelektronik, beispielsweise als integrierbare Einzelschichtkondensatoren (mit einer Kapazitätsdichte $> 10 \text{ nF/cm}^2$) für Speicherbausteine, oder als piezo- oder pyroelektrische Dünnschichtelemente werden Polymere auf Kunststoffbasis mit ferroelektrischen Eigenschaften oder zumindest mit einer Dielektrizitätszahl > 5 im unpolarisierten Zustand benötigt. Die einzigen Vertreter ferroelektrischer Kunststoffe sind bislang Polymere aus Vinylidenfluorid, d.h. Polyvinylidenfluorid (PVDF), und Copolymere aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen (siehe dazu beispielsweise: "Appl. Phys. Lett.", Vol. 36 (1980), Seiten 286 bis 288).

Die Synthese von Polyvinylidenfluorid, d.h. Poly(1,1-difluorethylen), und Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymeren erfolgt bisher ausschließlich auf konventionell chemischem Weg, d.h. durch Polymerisation der entsprechenden Monomeren mit Hilfe von Katalysatoren, beispielsweise durch peroxidkatalysierte Emulsions- oder Suspensionspolymerisation von Vinylidenfluorid bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Die Polymeren bzw. Copolymeren werden dann zu Gießfolien verarbeitet, beispielsweise aus Lösungen in Methyläthylketon, und die Gießfolien werden dann - zur Erzielung ferroelektrischer Eigenschaften - bei Temperaturen oberhalb 100°C bis zum Vierfachen der ursprünglichen Länge gereckt und in diesem Zustand durch rasche Abkühlung eingefroren und/oder mittels elektrischer Felder bis $100 \text{ V/}\mu\text{m}$ polarisiert.

Die bekannten ferroelektrischen Kunststoffe sind bislang nur als Folien mit einer Mindestdicke von ca. $10 \mu\text{m}$ verfügbar. Für die Anwendungen in der Mikroelektronik müßten diese Materialien aber eine sehr viel geringere Dicke aufweisen, und zwar herunter bis zum sub- μm -Bereich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die Herstellung von Schichten aus Vinylidenfluorid-Polymeren und Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymeren mit einer Dicke $< 10 \mu\text{m}$ erlaubt, wobei aber gleichzeitig die Dielektrizitätszahl bzw. die ferroelektrischen Eigenschaften denjenigen der bislang bekannten Materialien entsprechen.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß ein Monomer in Form von Vinylidenfluorid oder einem Gemisch aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen in einer Konzentration $\leq 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ einer durch Mikrowellen angeregten Niederdruck-Plasmapolymerisation unterworfen wird, und daß

das Polymere bzw. Copolymere bei einer elektrischen Feldstärke $< 850 \text{ V/cm}$ auf einem Substrat abgeschieden wird. Unter "elektrischer Feldstärke" wird dabei die Amplitude E_0 der wirksamen Feldstärke im Bereich des Substrats verstanden.

Die Plasmapolymerisation bietet grundsätzlich die Möglichkeit zur Herstellung von Polymeren in Form dünner Schichten. Aus der EP-PS 0 132 684 ist es außerdem bekannt, bei der Erzeugung von sogenannten Glimmpolymerisat-Schichten auf einem Substrat - aus monomeren Kohlenwasserstoffen und/oder Fluorkohlenstoffen mittels einer Hochfrequenz-Niederdruck-Glimmentladung - die Glimmentladung im Mikrowellenbereich zwischen 0,5 und 1000 GHz durchzuführen, wobei bei der Mikrowellenentladung die Amplitude der wirksamen Feldstärke im Bereich des Substrats $\leq 850 \text{ V/cm}$ beträgt. Die Mikrowellenentladung wird dabei bei einem Druck von 0,1 bis 1 mbar durchgeführt, vorzugsweise bei einem Druck von ca. 0,5 mbar.

Bei diesem Verfahren können beispielsweise Ethylen, Propen, Buten, Butadien und Cyclohexen als Kohlenwasserstoff-Monomere eingesetzt werden. Als Fluorkohlenstoffe dienen perfluorierte Verbindungen, wobei Octafluorcyclobutan bevorzugt wird. Weitere einsetzbare perfluorierte Verbindungen sind Tetrafluorethylen, Perfluorpropen, Perfluorbuten und Perfluorcyclohexan.

Plasmapolymerisate aus Vinylidenfluorid bzw. aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen mit Eigenschaften entsprechend konventionell hergestellten Polymerisaten sind bislang nicht bekannt. Der Grund für die Tatsache, daß das gängige Verfahren der Plasmapolymerisation bei diesen Verbindungen nicht zum Erfolg führt, dürfte darin liegen, daß in Niederdruckplasmen unter den üblichen Bedingungen aus den Molekülen der Monomeren Fluor- und Wasserstoffatome abgetrennt und mit dem Gasstrom abgeführt werden, so daß sie der Schichtbildung entzogen sind. Die Plasmapolymerisate weisen somit eine andere Elementarzusammensetzung auf als die Monomeren, sie sind stark vernetzt und ferroelektrisch nicht polarisierbar.

Bei der Plasmapolymerisation von Fluorkohlenstoffen, wie Octafluorcyclobutan, d.h. perfluorierten Kohlenwasserstoffen, kann eine strukturschädliche Fluorabspaltung aus den Monomeren zwar nicht in den meist üblichen Radiofrequenz-angeregten Plasmen unterdrückt werden, wohl aber in Mikrowellen-angeregten Plasmen bei der Abscheidung im Bereich niedriger elektrischer Feldstärken, entsprechend dem aus der EP-PS 0 132 684 bekannten Verfahren. Zur Plasmapolymerisation von Verbindungen wie Vinylidenfluorid und Trifluorethylen, die - im Gegensatz zu perfluorierten Kohlen-

wasserstoff - (lediglich) partiell fluorierte Kohlenwasserstoffe darstellen, ist aber auch dieses Verfahren nicht geeignet. Offensichtlich führt hierbei nämlich in den Bereichen des Plasmas mit höherer Energiedichte die unvermeidbare Fluor- und Wasserstoffabspaltung aus den Monomeren - aufgrund vergleichsweise hoher Abscheideraten an der Reaktorwand, insbesondere im Bereich des Mikrowelleneintrittspfad - zu leitenden kohlenstoffhaltigen Schichten, welche die Entladung sehr schnell zum Erlöschen bringen.

Es konnte deshalb nicht vorhergesehen werden und es war sehr überraschend, daß dann, wenn eine vergleichsweise niedrige Konzentration des Monomeren im Plasma eingestellt wird, wie dies beim Verfahren nach der Erfindung der Fall ist, auch Vinylidenfluorid und Trifluorethylen der Plasmapolymerisation zugänglich sind. Die niedrige Konzentration des Monomeren wird dabei vorteilhaft in der Weise eingestellt, daß entweder der Partialdruck des Monomeren $< 100 \mu\text{bar}$ beträgt oder das Monomere im Gemisch mit einem Inertgas bei einem Gesamtdruck $> 100 \mu\text{bar}$ eingesetzt wird, wobei die Monomerkonzentration vorzugsweise $< 10 \text{ Vol.-%}$ beträgt. Als Inertgas dient dabei vorzugsweise Stickstoff oder ein Edelgas. Mit "Edelgas" werden im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung die gasförmigen Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon bezeichnet. Diese Stoffe können allein oder im Gemisch untereinander zum Einsatz gelangen, auch im Gemisch mit Stickstoff; bevorzugt wird Argon verwendet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das Monomere somit stark verdünnt, d.h. mit einem Inertgas vermischt, oder mit sehr niedriger Dichte, d.h. bei geringen Drücken, in ein mit Mikrowellen angeregtes Niederdruckplasma eingeleitet; die Abscheidung erfolgt dann bei elektrischen Feldstärken $< 850 \text{ V/cm}$, d.h. direkt an der Grenze des sichtbaren Plasmas oder dicht außerhalb dieser Grenze. Bei der Verwendung eines Inertgases kann dieses dem Plasmapolymerisationsreaktor zusammen mit dem Monomeren zugeführt werden. Vorteilhaft wird das Inertgas aber getrennt vom Monomeren in den Reaktor eingeleitet, und zwar unmittelbar im Bereich des Plasmas.

Als Monomeres dient beim erfindungsgemäßen Verfahren Vinylidenfluorid ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$), d.h. 1.1-Difluorethylen, oder ein Gemisch aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen ($\text{CHF} = \text{CF}_2$). Das Gemisch aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen enthält dabei vorzugsweise zwischen 20 und 50 Mol-% an Trifluorethylen. Derartige Gemische enthalten Vinylidenfluorid und Trifluorethylen beispielsweise im folgenden Verhältnis (in Mol-%): 78:22, 73:27, 65:35 und 52:48.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dient ein sogenannter Plasmapolymerisationsreaktor, in welchem ein oder mehrere Substrate, beispielsweise aus Glas oder Metall oder in Form von Siliciumwafern, angeordnet sind. Der zylinderförmige Reaktor ist in seinem zentralen Bereich von einer Resonator Kavität umgeben, die an einen Mikrowellengenerator (Frequenz: beispielsweise 2,45 GHz) angeschlossen ist. Die Abscheidung der Schicht vollzieht sich jeweils an der Grenze bzw. dicht benachbart außerhalb des sichtbaren Plasmas, das sich im wesentlichen im Bereich der Resonator Kavität ausbildet. Dabei erfolgt die Schichtabscheidung im allgemeinen gasstromaufwärts, bezogen auf das Monomergas.

Das gasförmige Monomere bzw. Monomergemisch wird dem Reaktor stets außerhalb des sichtbaren Plasmabereiches zugeführt, im allgemeinen an einem der beiden Reaktorenden. Der Reaktor ist dazu durch eine Gasleitung mit einem Vorratsgefäß für das Monomere verbunden. Bei der Verwendung eines Inertgases, wie Argon, kann in diese Gasleitung eine zweite Leitung münden, an die ein Vorratsgefäß für das Inertgas angeschlossen ist. In den beiden Gasleitungen sind jeweils ein Nadelventil, ein Druck- und ein Durchflußmeßgerät angeordnet. Das zweite Ende des Reaktors ist durch eine Gasleitung, in der ein Drosselventil und gegebenenfalls eine Kühlfalle angeordnet ist, mit einer Vakuumpumpe verbunden.

Wird das Inertgas getrennt vom Monomeren in den Reaktor eingeleitet, was vorzugsweise im Bereich der mittig angeordneten Resonator Kavität erfolgt, so ist es vorteilhaft, das Monomere zur Erzielung symmetrischer Strömungsverhältnisse - an beiden Reaktorenden zuzuführen; die Abführung des Gemisches aus unverbrauchtem Monomeren und Inertgas erfolgt in diesem Fall dann in der Mitte des Reaktors im Bereich des sichtbaren Plasmas. Bei mittiger Zuführung des Inertgases wird das sichtbare Plasma weitestgehend von Spezies aus dem Inertgas getragen, und dementsprechend wird das Monomere weitgehend vom Plasma ferngehalten. Da auf diese Weise ein viel geringerer Anteil von Monomermolekülen durch das Plasma strukturschädigend angeregt wird als dies bei der Abwesenheit von Inertgas der Fall ist, kann bei dieser Verfahrensvariante - zur Erhöhung der Abscheiderate - ein höherer Monomergaseintrag erfolgen als dies sonst der Fall ist.

Die Herstellung von Polyvinylidenfluorid erfolgt beispielsweise aus reinem, d.h. unverdünntem Vinylidenfluorid oder aus einem Gemisch von Vinylidenfluorid und Argon mit einem Anteil des Monomeren von 1 Vol.-%. Im ersten Fall wird ein Druck $< 70 \mu\text{bar}$ eingestellt, entsprechend einer Monomerkonzentration von ca. $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$. Im zweiten Fall beträgt der Druck ca. 250 μbar und die

Monomerkonzentration ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mol/cm³. Die in den Reaktor eingespeiste Leistung beträgt im ersten Fall 27 W und im zweiten Fall 40 W, entsprechend 14 bzw. 20 % der Leistung des Mikrowellengenerators.

5

In beiden Fällen erfolgt die Abscheidung des Polymeren gasstromaufwärts unmittelbar außerhalb des sichtbaren Plasmas bei Feldstärken < 850 V/cm, wobei jeweils 0,3 µm dicke Schichten hergestellt werden. Die Dielektrizitätszahl der Polymeren liegt in beiden Fällen über 6, der dielektrische Verlustfaktor bei 1 kHz beträgt $5 \cdot 10^{-2}$.

10

Ansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung von Schichten aus Vinylidenfluorid-Polymeren und Vinylidenfluorid/Trifluorethylen-Copolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß ein Monomer in Form von Vinylidenfluorid oder einem Gemisch aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen in einer Konzentration $\leq 5 \cdot 10^{-9}$ mol/cm³ einer durch Mikrowellen angeregten Niederdruck-Plasmapolymerisation unterworfen wird, und daß das Polymere bzw. Copolymere bei einer elektrischen Feldstärke < 850 V/cm auf einem Substrat abgeschieden wird.

20

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Vinylidenfluorid und Trifluorethylen zwischen 20 und 50 Mol-% Trifluorethylen enthält.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck des Monomeren < 100 µbar beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere im Gemisch mit einem Inertgas bei einem Gesamtdruck > 100 µbar eingesetzt wird.

35

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerkonzentration im Gemisch < 10 Vol.-% beträgt.

40

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertgas Stickstoff oder ein Edelgas, insbesondere Argon, verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas getrennt vom Monomeren in den Plasmapolymerisationsreaktor eingeleitet wird, und zwar unmittelbar im Bereich des Plasmas.

45

50

55

4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP . 90 11 1013

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	EP-A-0132684 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) ----		C08F14/22 C08F2/62 C09D127/16
A	THIN SOLID FILMS vol. 74, no. 1, 1980, Lausanne Seiten 69 - 75; Y. OKADA: "Glow-discharge-polymerized difluoroethylene film" * Seite 75, 9. CONCLUSIONS * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26 SEPTEMBER 1990	Erfinder HOFFMANN K.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze F : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ***** & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	